VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	**WEITERES VORGEHEN**	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
06276.0		
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum *(Tag/Monat/Jahr)*	(Frühestes) Prioritätsdatum *(Tag/Monat/Jahr)*
PCT/EP 99/ 10036	17/12/1999	18/12/1998
Anmelder		
EWALD DÖRKEN AG et al		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

[X] Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. **Grundlage des Berichts**

 a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

 [] Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

 b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

 [] in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

 [] zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

 [] bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

 [] bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

 [] Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

 [] Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. [] **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. [] **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

 [X] wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

 [] wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

 [X] wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

 [] wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

 [] wie vom Anmelder vorgeschlagen [] keine der Abb.

 [] weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

 [] weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/10036

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C25D11/34 C23C22/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C25D C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FRY H. E.A.: "The anodic oxidation of zinc and a method of altering the characteristics of the anodic film" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 106, Nr. 7, Juli 1959 (1959-07), Seiten 606-611, XP002141429	1,2,4,6, 7,11, 15-17, 23,26,30
A	Zusammenfassung p. 606, Experimental, 1-3 p. 607, Results, Preliminary work, 1-3 p. 607, Results, Systematic study of anodic oxidation of Zn and ..., -constant current : 1;fig 2-3;p.608, 3 -constant voltage : 1-2;fig 5-6;table 1 -after-treatment : 1 --- -/--	5,8,12, 18,20,29

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. Juni 2000	14/07/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	**Bevollmächtigter Bediensteter** Ceulemans, J

2

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 339 578 A (KAWASAKI STEEL CO) 2. November 1989 (1989-11-02)	16,23,24
A	Zusammenfassung Seite 2, Zeile 4 Seite 2, Zeile 44 - Zeile 47 Seite 3, Zeile 13 - Zeile 53 Ansprüche 1-3	1,22,27, 30
X	FR 2 758 339 A (CIRDEP) 17. Juli 1998 (1998-07-17)	25
A	Zusammenfassung Seite 1, Zeile 1 - Zeile 3 Seite 2, Zeile 5 - Zeile 19 Ansprüche 1,2	27
A	CHENG J R ET AL: "PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF A COLORED ANODIC COATING ON HOTDIP GALVANIZED SREEL" PLATING AND SURFACE FINISHING,US,AMERICAN ELECTROPLATERS SOCIETY,INC. EAST ORANGE, Bd. 81, Nr. 12, 1. Dezember 1994 (1994-12-01), Seiten 59-64, XP000491406 ISSN: 0360-3164 das ganze Dokument	1,2,4, 11,15, 17, 22-24, 26,29,30
A	US 1 953 997 A (CUSHMAN TRUESDALE E., E.A.) 10. April 1934 (1934-04-10) das ganze Dokument	1,2,4, 11,12, 16,17, 23,24,30
A	US 3 647 650 A (YAMAGISHI HIDEHISA ET AL) 7. März 1972 (1972-03-07) das ganze Dokument	1,2,4,5, 11-13, 15,16, 26,29,30
A	US 3 642 586 A (SHEPARD GEORGE A ET AL) 15. Februar 1972 (1972-02-15) das ganze Dokument	1-4,11, 12, 15-17, 23,24, 26,29,30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 99/10036

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0339578 A	02-11-1989	JP 2030795 A	01-02-1990
		CA 1336767 A	22-08-1995
		US 4935111 A	19-06-1990
FR 2758339 A	17-07-1998	NONE	
US 1953997 A	10-04-1934	GB 414580 A	
US 3647650 A	07-03-1972	NONE	
US 3642586 A	15-02-1972	DE 2123586 A	02-12-1971
		FR 2088526 A	07-01-1972

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TENT COOPERATION TREA

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 18 October 2000 (18.10.00)	
International application No. PCT/EP99/10036	**Applicant's or agent's file reference** 06276.0
International filing date (day/month/year) 17 December 1999 (17.12.99)	**Priority date** (day/month/year) 18 December 1998 (18.12.98)
Applicant KRUSE, Thomas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

[X] in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

07 July 2000 (07.07.00)

[] in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election [X] was

[] was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO **34, chemin des Colombettes** **1211 Geneva 20, Switzerland**	Authorized officer R. E. Stoffel
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/10036

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):
Beschreibung, Seiten:

1,4,6,7,10-16	ursprüngliche Fassung			
2,2a,3,5,8,9	eingegangen am	16/11/2000	mit Schreiben vom	15/11/2000

Patentansprüche, Nr.:

1-28	eingegangen am	16/11/2000	mit Schreiben vom	15/11/2000

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

 Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

 ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

 ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

 ☐ Beschreibung, Seiten:
 ☐ Ansprüche, Nr.:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Neuheit (N)	Ja:	Ansprüche	1-28
	Nein:	Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja:	Ansprüche	1-25,28
	Nein:	Ansprüche	26, 27
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja:	Ansprüche	1-28
	Nein:	Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt IV

Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung

1. Die Anmelderin hat in ihrem Schreiben vom 15.11.2000 ausgeführt, daß das stromlose Verfahren nach Anspruch 26 bisher ausschließlich für ZnFe-Oberflächen funktioniere. Die bereits im schriftlichen Bescheid vorgebrachten Zweifel an der Einheitlichkeit der Ansprüche 26 und 27 mit den anderen Ansprüchen bleiben daher bestehen. Die Internationale Prüfungsbehörde ist der Auffassung, daß die Ansprüche 1 - 25 und 28 einerseits und die Ansprüche 26 und 27 andererseits aus den folgenden Gründen nicht so zusammenhängen, daß sie eine einzige allgemeine erfinderische Idee verwirklichen (Regel 13.1 PCT):

1.1 Die Aufgabenstellung von **Anspruchsatz I (Ansprüche 1 - 25, 28)** ist die Verbesserung der Homogenität von durch anodische Oxidation abgedunkelten, zinkhaltigen Oberflächen von Materialstücken. Die Aufgabe wird gelöst, indem das Materialstück zu Beginn der anodischen Oxidation unter bereits angelegter Spannung in das Tauchbad gesetzt wird.

1.2 Die Aufgabenstellung von **Anspruchsatz II (Ansprüche 26, 27)** ist die Abdunkelung von ZnFe-Oberflächenschichten. Die Aufgabe wird durch eine stromlose Behandlung in einem Tauchbad enthaltend Hydroxid, 40 - 50 g/l Ammonium- oder Natriumnitrat bei pH 9 - 14 und 15 - 45 °C.

2. Da die Sachprüfung der zweiten Erfindung keinen übermäßigen Aufwand erfordert, ergeht keine Aufforderung zur Einschränkung oder Zahlung zusätzlicher Gebühren.

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

 D1: FR-A-2 758 339 (CIRDEP) 17. Juli 1998 (1998-07-17)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

D2: EP-A-0 339 578 (KAWASAKI STEEL CO) 2. November 1989 (1989-11-02)

D3: FRY H. E.A.: 'The anodic oxidation of zinc and a method of altering the characteristics of the anodic film' JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 106, Nr. 7, Juli 1959 (1959-07), Seiten 606-611, XP002141429

1.1 D1 handelt von einer antikorrosiven Behandlung von Metallteilen, die unter anderem mit einer Zinklegierung (Zamak®) überzogen sein können. Zamak®-Legierungen enthalten bis zu 0.075 % Eisen. Die Behandlung erfolgt für 15 - 20 Minuten bei 110 - 130 °C in einem Bad, das unter anderem 300 - 700 g/l Alkalihydroxide, z.B. 20 - 50 g/l Alkalinitrate und 40 - 100 g/l Borax umfaßt. Ein pH im Bereich 9 - 14 dürfte das unvermeidliche Ergebnis der Badzusammensetzung und damit implizit offenbart sein. Auf Seite 3, Zeilen 13 - 16 wird offenbart, daß das Nitrat einen porenschließenden Effekt hat und dem Werkstück einen bläulich reflektierenden, schwarzglänzenden Effekt verleiht.

1.2 D2 offenbart die Schwärzung einer zinkhaltigen Oberflächenschicht durch anodische Oxidation in einem Tauchbad. Gemäß den Beispielen wurde die Elektrolyse entweder mit 5 Hz-Wechselstrom (anodische Stromdichte 60 A/dm^2 = 0,006 A/cm^2) oder anodisch (anodische Stromdichte 50 A/dm^2 = 0,005 A/cm^2) durchgeführt. Alkalihydroxide werden als mögliche Elektrolyten genannt (vgl. Anspruch 1). Ein pH zwischen 8 und 14 ist das unvermeidliche Ergebnis.

1.3 D3 handelt von der anodischen Oxidation von Zink bzw. Legierungen davon und einem Verfahren zur Veränderung der Eigenschaften des anodischen Films. Die anodische Oxidation zur Erzeugung schwarzer Oberflächen fand bei 20 - 35 mA/cm^2 statt. Der Elektrolyt enthielt 0.146 N NaOH und 0,054 N Na_2CO_3. Die in D3 genannten Badtemperaturen liegen zwischen 0 und 50 °C. Gemäß den experimentellen Bedingungen wird das Werkstück 15 s vor dem Anlegen der Spannung getaucht.

1.4 Die anderen im Internationalen Recherchenbericht zitierten Dokumente offenbaren nichts über D1, D2 oder D3 hinaus.

2. *Neuheit und erfinderische Tätigkeit von Anspruchsatz I (Ansprüche 1 - 25, 28)*

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2.1 Das technische Problem der Bereitstellung abgedunkelter Oberflächen von Materialstücken erscheint bereits im obengenannten Stand der Technik gelöst zu sein. Das Merkmal in Anspruch 1, daß "das Materialstück zu Beginn der anodischen Oxidation unter bereits angelegter Spannung in das Tauchbad gesetzt wird" ist jedoch aus den vorliegenden Dokumenten des Standes der Technik nicht bekannt. Aus der Anmeldung, Seite 3 geht hervor, daß das genannte Merkmal wesentlich zur Homogenität der abgedunkelten Schichten beiträgt. Somit wird der Gegenstand von Anspruch 1 als neu und erfinderisch angesehen. Das gleich gilt für den Produktanspruch 25, da davon ausgegangen wird, daß die nach den Ansprüchen 1 - 24 hergestellte Oberflächenschicht sich von einer konventionell abgedunkelten Schicht hinsichtlich ihrer Homogenität unterscheidet und somit identifizierbar ist. Damit sind auch die abhängigen Ansprüche 2 - 24 und 28 neu und erfinderisch. Der Verfahrensanspruch scheint jedoch nicht alle wesentlichen Merkmale zu enthalten, die zu der Ausführung des Verfahrens erforderlich sind (s. Punkt VIII unten).

3. Neuheit und erfinderische Tätigkeit von Anspruchsatz II (Ansprüche 26, 27)

3.1 D1 wird für diese Ansprüche als nächster Stand der Technik angesehen. D1 offenbart die Abdunkelung von Metallteilen, die unter anderem mit einer Zamak®-Zinklegierung, die als "ZnFe"-Legierung im Sinne der Anmeldung angesehen wird (s. Klarheitsmängel, Punkt VIII unten), überzogen sein können. Der einzige Unterschied zwischen D1 und Anspruch 26 sind die Temperaturen des Behandlungsbades, die in D1 höher liegen als in dem in Anspruch 26 beanspruchten Bereich. Hierin ist jedoch nichts Erfinderisches zu erkennen. In D1 wird das Werkstück geschwärzt. Der Fachmann würde jedoch erkennen, daß. wenn lediglich eine "Abdunkelung" erforderlich ist, auch niedrigere Temperaturen und kürzere Behandlungszeiten ausreichen. Der Fachmann würde dabei aus Energieersparnisgründen zu den niedrigstmöglichen Temperaturen nahe Raumtemperatur und zu den kürzesten erforderlichen Behandlungszeiten tendieren.

3.2 Die Ansprüche 26 und 27 werden daher als nicht erfinderisch angesehen.
Claims 26 and 27 therefore are not inventive with regard to the requirement.

Zu Punkt VIII

D1 for these requirements regarded as next stored for the technology. D1 reveals darkening of the metal parts, which can among other things covered with a Zamak Zn/Fe alloy, which reflects as Zn Fe alloy in the registration is regarded.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

1. Anspruch 1 in seiner vorliegenden Form basiert auf dem ursprünglichen Anspruch 16, der bereits im schriftlichen Bescheid wegen mangelnder Klarheit aufgrund fehlender wesentlicher Merkmale beanstandet wurde. Es geht aus den ursprünglichen Unterlagen nicht hervor, daß ein "Abdunkeln" einer Oberflächenschicht mit den Merkmalen gemäß vorliegenden Anspruch 1 erreicht werden kann. Vielmehr ist auf Seite 3, Zeilen 9 - 11 der ursprünglichen Beschreibung offenbart, daß sich bei Einhaltung jener Verfahrensparameter, wie sie im ursprünglichen Anspruch 1 beansprucht waren, dunkelgrau bis schwarz verfärbte Oberflächenschichten der Zink enthaltenden Oberflächen von Materialstücken ergeben. Die von der Anmelderin im obengenannten Schreiben angeführten Versuche, daß sich die Abdunkelung auch in reiner Natronlauge ergibt, sind in der Anmeldung nicht offenbart. Darüber hinaus ist zu bemerken, daß Anspruch 1 nicht einmal auf "Natronlauge" beschränkt ist, sondern lediglich irgendeine wäßrige Hydroxidlösung irgendeiner Konzentration beansprucht.

2. Anspruch 26 ist unklar, da er "ZnFe" beansprucht, aus der Beschreibung, Seite 9, Zeile 16 jedoch hervorgeht, daß die Eisengehalte "**beispielsweise** im Bereich von **0,3 - 1,5 Gew. %**" liegen. Damit ist die Interpretation der Zusammensetzung von "ZnFe" völlig offen.

3. Die abhängigen Ansprüche 27 und 28 sind darüber hinaus unklar, da in ihnen bevorzugte Merkmale, wie "die Behandlungszeit" bzw. "beide Elektroden für die anodische Oxidation" mit bestimmten Artikel, aber ohne Bezug eingeführt werden.

4. Aus den obengenannten Gründen erfüllen die Ansprüche 1 und 26 - 28 nicht die Erfordernisse des Artikels 6 PCT.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REPLACED BY
ART 34 AMDT

not indicating any details, however, of homogeneity and uniformity of the darkened surfaces. A further development of the familiar method is described, regarding its application on solar collectors, in the published study "Optimization and Microstructural Analysis of Black-Zinc-Coated Aluminium Solar Collector Coatings" by S. N. Patei et al., published in "Thin Solid Firms", 113 (1984), p. 47).

Starting from this, the invention is based on the intention to both develop the methods for the darkening of a surface layer of a piece of material containing zinc in a manner providing to the treated surface layer higher homogeneity, adhesion and uniformity, and also provide the supply of the piece of material characterized by these properties, and also of the electrolytes for the realization of this method.

This requirement is met by a method for the darkening of a surface layer of a piece of material containing zinc during which the piece of material undergoes anodic oxidation in a dip bath cotaining a hydrous solution of a hydroxide and an alkali salt or ammonium salt with a polyvalent anion, characterized by

- the dip bath having a pH value within the range from 8 to 14, and the concentration of the alkali salt or ammonium salt being within the range from 10 to 60 g/l,
- the dip bath temperature (T) being within the range from 15 to 45°C,
- the current density (i) for anodic oxidation being within the range from $3x10^{-4}$ to 0.5 A/cm^2,
- the alkali salt or ammonium salt being chosen from among the group...

THIS PAGE BLANK (USPTO)

...comprising the phosphates, acetates, carbonates, sulphates, oxalates, citrates, and borates of alkali metals or ammonium, and

- the piece of material being immersed into the dip bath at the beginning of anodic oxidation when the voltage has already been fed.

If these process parameters are maintained, the result is the homogenous darkening of the surface layers of the surfaces of those pieces of material which contain zinc from a dark gray colour to black, leading also to an excellent homogeneity of the surface layer. It should be emphasized that it is a comparatively low current density which will lead to the desired colour changes of the surface layers, quite contrary to the method described in the scientific paper.

The method is characterized by the piece of material being immersed into the dip bath of a device which is equipped with, at least, two electrodes for anodic oxidation, the alternating or direct voltage being fed to the electrodes prior to immersion of the piece of material into the bath, and only then the piece of material will be immersed into the bath while maintaining the voltage which should initially be 8 volts for alternating current and initially 20 volts for direct current with an electrode spacing of 3 cm. When the piece of material is immersed, first a high current will flow between the electrodes. After the expiry of a period of a few seconds after immersion of the piece of material, the current density required for this method should be adjusted by reducing the voltage. Such a method will essentially contribute to the homogeneity of the darkened surface layer. It is important to provide of a minimum current flowing during immersion of the piece of material for the purpose of improvement of homogeneity.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

...anodic oxidation may be processed over a treatment period of from 1 second to 10 minutes until the surface layer has darkened.

The method can optionally be carried out with direct voltage or alternating voltage. Generally, for operation with direct current, lower current densities will be required for achieving darkening of the surface layer.

When operating the process with direct voltage, the temperature of the bath may be within the range from 15 to 45°C, while the current density is within the range from 0.003 to 0.15 A/cm^2. Working with direct voltage has the advantage of good results of surface layer darkening being obtained even at room temperature and with very low current density.

Alternately, the bath temperature may be equal to from 35 to 45°C when operating the process with alternating voltage, while the current density is within the range from 0.1 to 0.15 A/cm^2.

Recommendations about temperatures and composition of the dip bath for anodic oxidation with direct or alternating current are indicated in the claims.

The process described above may also be supplemented by pretreatment steps, where any structural non-homogeneities of the surfaces of the piece of material or high organic parts can be accounted for. In both cases, the piece of material is subjected to a dip treatment (activating/decopying) in some acid, prior to anodic oxidation.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

...µm. A very low degree of reflection can be adjusted, especially for infrared radiation. Moreover, the transformed surface layer is characterized by adhesion in itself and to the adjacent material providing therefore a good solidity.

Included in the objects of the invention is an electrolyte for carrying out anodic oxidation, comprising a hydrous solution with a pH value within the range from 8 to 14 and a concentration of NH_4NO_3 or $NaNO_3$ within the range from 40 to 50 g/l.

Included as another object of the invention is an electrolyte for carrying out anodic oxidation, comprising a hydrous solution with a pH value within the range from 8 to 14 and an alkali salt concentration within the range from 10 to 40 g/l, the salt being selected among the group comprising phosphates, acetates, carbonates, sulfates, oxalates, citrates, and borates of alkali metals.

The provision of the OH' groups can preferably be adjusted by a respective concentration of NaOH or KOH. The electrolyte may also contain additives for antifoaming, for the improvement of subsurface wetting or corrosion inhibitors in solid or liquid consistency in a concentration of 0.01- 100 g/l. Suitable organic solvent additives will be glycols, glycol ether, glycol ether ester, and alcohols of any kind according to their use, which may be present by themselves or in concentration with each other.

Included as another object of the invention is a process for the darkening of a surface layer of a piece of material containing zinc, the material being subjected to a treatment in a dipping without the use of electrolytic effects, the dip bath containing a hydrous solution of a hydroxide and a nitrate, the hydrous solution having...

THIS PAGE BLANK (USPTO)

...a pH value within the range from 8 to 14 and a concentration of NH_4NO_3 or $NaNO_3$ within the range from 40 to 50 g/l, the dipping being carried out at a temperature within the range from 15 to 45°C.

When carrying out the last-mentioned process, the surface layer should preferably consist of ZnFe, the pH value of the dip bath should be higher than 13, the bath temperature should be within the range from 15 to 25°C, and the period of treatment should not fall below 10 seconds. If you use, for instance, an electrolyte containing NaOH in a concentration of 30 g/l, and $NaNO_3$ in a concentration of 40 g/l, the process being carried out at room temperature, darkening of the ZnFe surface layer is obtained as early as after 20 to 30 seconds. The iron portion on the ZnFe will be, for instance, within the range from 0.3 to 1.5 percent in weight.

The above-mentioned specified task is equally fulfilled by a process for the darkening of a surface layer of a piece of material containing zinc, during which the piece of material is subjected to anodic oxidation in a dip bath containing a hydrous solution of a hydroxide, where

- the dipping bath has a pH value within the range from 8 to 14,
- the process is carried out with direct current at a current density of within the range from 2 to 30 mA/cm^2, and
- the piece of material is immersed into the dipping bath at the beginning of anodic oxidation when voltage has already been fed.

It could be observed that, when the current density is lower than...

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patent Claims

1. Process for the darkening of a surface layer of a piece of material containing zinc, for the purpose of anodic oxidation of the piece of material in a dipping bath which contains a hydrous solution of a hydroxide and an alkali or ammonium salt with a polyvalent anion, characterized by

- the dipping bath having a pH value within the range from 8 to 14, and the alkali or ammonium salt concentration being within the range from 10 to 60 g/l,

- the dipping bath temperature (T) being within the range from 15 to 45°C,

- the current density (i) for anodic oxidation being within the range from $3x10^{-4}$ to 0.5 A/cm^2,

- the alkali or ammonium salt being selected from among the group comprising phosphates, acetates, carbonates, sulphates, oxalates, citrates, and borates of alkali metals or ammonium, and

- the piece of material being dipped into the bath at the beginning of anodic oxidation when voltage has already been fed.

2. Process according to Claim 1, characterized by the pH value being set by means of an adequate concentration of NaOH or KOH.

3. Process according to one of the Claims 1 or 2, characterized by being carried out at a...

THIS PAGE BLANK (USPTO)

...pH value exceeding 13.

4. Process according to one of the Claims 1 to 3, characterized by anodic oxidation being executed during a period of treatment (t) of between 1 second to 10 minutes.

5. Process according to Claim 4, characterized by anodic oxidation being executed over a period of treatment (t) of between 30 seconds to 3 minutes.

6. Process according to one of the Claims from 1 to 5, characterized by being carried out with direct voltage.

7. Process according to Claim 6, characterized by the dipping bath temperature being within the range from 15 to 30°C, and the current density (i) being within the range from $3x10^{-4}$ to 0.15 A/cm².

8. Process according to Claim 7, characterized by the current density (i) being within the range from 0.3 to 20 A/cm².

9. Process according to one of the Claims from 6 to 8, characterized by the dipping bath containing from 25 to 35 g/l NaOH and from 30 to 50 g/l $NaNO_3$ or $Na_2B_4O_7$.

10. Process according to Claim 9, characterized by the dipping bath containing 30 g/l of NaOH and 40 g/l of $NaNO_3$ or $Na_2B_4O_7$.

11. Process according to one of the Claims from 1 to 5, characterized by...

THIS PAGE BLANK (USPTO)

...being carried out with alternating voltage.

12. Process according to Claim 11, characterized by the dipping bath temperature being within the range from 35 to 45°C, and the current density (i) being within the range from 0.1 to 0.15 A/cm².

13. Process according to Claims 11 or 12, characterized by the dipping bath containing from 10 to 35 g/l NaOH and from 30 to 60 g/l $NaNO_3$ or $Na_2B_4O_7$.

14. Process according to Claim 13, characterized by the dipping bath containing from 25 to 35 g/l NaOH and from 40 to 50 g/l $NaNO_3$ or $Na_2B_4O_7$.

15. Process according to one of the Claims 11 to 14, characterized by the dipping bath containing from 10 to 15 g/l of NaOH and from 10 to 60 g/l of an alkali salt being selected from among the group comprising phosphates, acetates, carbonates, sulphates, oxalates, citrates, and borates of alkali metals.

16. Process for the darkening of a surface layer of a piece of material containing zinc, for the purpose of anodic oxidation of the piece of material in a dipping bath which contains a hydrous solution of a hydroxide, characterized by

- the dipping bath having a pH value within the range from 8 to 14,

- the dipping bath temperature (T) being within the range from 15 to 45°C,...

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- the current density (i) for anodic oxidation being within the range from $3x10^{-4}$ to 0.5 A/cm^2, and
- the piece of material being already immersed into the dipping bath at the beginning of anodic oxidation when voltage has already been fed.

17. Process according to one of the Claims from 1 to 16, characterized by the piece of material being subjected to dipping treatment in an acid prior to anodic oxidation.

18. Process according to Claim 17, characterized by the use as an acid of H_2SO_4 of a minimum of 0.5 M, and the dipping treatment being carried out over a period of at least 10 seconds.

19. Process according to Claim 17, characterized by the use as an acid of H_2SO_4 of 2 M, and the piece of material being tempered after dipping treatment at approx. 200°C over a period of approx. 1 hour.

20. Process according to one of the Claims from 1 to 19, characterized by the piece of material being subjected to dipping treatment in an acid after anodic oxidation.

21. Process according to Claim 20, characterized by the use of 10% percentage CH_3COOH as an acid, and the dipping treatment being carried out for a minimum period of 30 seconds.

22. Process according to one of the Claims from 1 to 21, characterized by the surface layer being provided with...

THIS PAGE BLANK (USPTO)

...a coating thickness of a minimum of 8 μm.

23. Process according to one of the Claims from 1 to 14, characterized by the surface layer containing at least 50 % in weight of zinc.

24. A piece of material with a surface layer containing zinc, produced according to a method according to one of the Claims 1 to 23.

25. An electrolyte for the execution of an oxidation, comprising a hydrous solution with a pH value within the range from 8 to 14 and a concentration of NH_4NO_3 or $NaNO_3$ within the range from 40 to 50 g/l.

26. An electrolyte for the execution of an oxidation, comprising a hydrous solution with a pH value within the range from 8 to 14 and a salt concentration within the range from 10 to 60 g/l, where the salt is selected from among a group comprising phosphates, acetates, carbonates, sulphates, oxalates, citrates, and borates of alkali metals or ammonium.

27. Process for the darkening of a surface layer of a piece of material containing zinc, for the purpose of subjecting the piece of material to a treatment in a dipping bath containing a hydrous solution of a hydroxide and a nitrate, the hydrous solution having a pH value within the range from 9 to 14 and a NH_4NO_3 or $NaNO_3$ concentration within the range from 40 to 50 g/l, and the dipping bath being carried out at a temperature (T) within the range from 15 to 45°C.

28. Process according to Claim 27, characterized by the surface being made of ZnFe, the dip bath pH value exceeding 13,...

THIS PAGE BLANK (USPTO)

...the bath temperature being within the range from 15 to 25°C, and the duration of treatment being at least 10 seconds.

22. Process according to one of Claims 1 to 24, characterized by the two electrodes for anodic oxidation being formed by a piece of material each whose surface layer contains zinc.

23. Process for the darkening of a surface layer of a piece of material containing zinc, during which anodic oxidation is carried out on the piece of material immersed in a dipping bath containing a hydrous solution of a hydroxide, characterized by

- the dipping bath having a pH value within the range from 8 to 14,
- the process being carried out with a current density within the range from 2 to 30 mA/cm^2, and
- the piece of material being immersed into the dipping bath at the beginning of anodic oxidation when voltage has already been fed.

I hereby certify the foregoing to be a true and correct translation from German into English

Dortmund, May 25, 2001



THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 23 MAR 2001
WIPO PCT

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT) T4

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	**WEITERES VORGEHEN**	siehe Mitteilung über die Übersendung des int rnational n vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
06276.0		
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum *(Tag/Monat/Jahr)*	Prioritätsdatum *(Tag/Monat/Tag)*
PCT/EP99/10036	17/12/1999	18/12/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C25D11/00		
Anmelder EWALD DÖRKEN AG et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.

2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

 ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 11 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

 - I ☒ Grundlage des Berichts
 - II ☐ Priorität
 - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - IV ☒ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags	Datum der Fertigstellung dieses Berichts
07/07/2000	21.03.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde: Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Hoyer, W Tel. Nr. +49 89 2399 8439

Formblatt PCT/IPEA/409 (Deckblatt) (Januar 1994)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/10036

I. Grundlage d s B richts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.)*:
Beschreibung, Seiten:

1,4,6,7,10-16	ursprüngliche Fassung			
2,2a,3,5,8,9	eingegangen am	16/11/2000	mit Schreiben vom	15/11/2000

Patentansprüche, Nr.:

1-28	eingegangen am	16/11/2000	mit Schreiben vom	15/11/2000

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

 Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

 ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

 ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

 ☐ Beschreibung, Seiten:
 ☐ Ansprüche, Nr.:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

 (Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

IV. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung

1. Auf die Aufforderung zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren hat der Anmelder:

 ☐ die Ansprüche eingeschränkt.

 ☐ zusätzliche Gebühren entrichtet.

 ☐ zusätzliche Gebühren unter Widerspruch entrichtet.

 ☐ weder die Ansprüche eingeschränkt noch zusätzliche Gebühren entrichtet.

2. ☒ Die Behörde hat festgestellt, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nicht erfüllt ist, und hat gemäß Regel 68.1 beschlossen, den Anmelder nicht zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren aufzufordern.

3. Die Behörde ist der Auffassung, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nach den Regeln 13.1, 13.2 und 13.3

 ☐ erfüllt ist

 ☒ aus folgenden Gründen nicht erfüllt ist:
 siehe Beiblatt

4. Daher wurde zur Erstellung dieses Berichts eine internationale vorläufige Prüfung für folgende Teile der internationalen Anmeldung durchgeführt:

 ☒ alle Teile.

 ☐ die Teile, die sich auf die Ansprüche Nr. beziehen.

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der g w rblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Neuheit (N)	Ja:	Ansprüche	1-28
	Nein:	Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja:	Ansprüche	1-25,28
	Nein:	Ansprüche	26, 27
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja:	Ansprüche	1-28
	Nein:	Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt IV
Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung

1. Die Anmelderin hat in ihrem Schreiben vom 15.11.2000 ausgeführt, daß das stromlose Verfahren nach Anspruch 26 bisher ausschließlich für ZnFe-Oberflächen funktioniere. Die bereits im schriftlichen Bescheid vorgebrachten Zweifel an der Einheitlichkeit der Ansprüche 26 und 27 mit den anderen Ansprüchen bleiben daher bestehen. Die Internationale Prüfungsbehörde ist der Auffassung, daß die Ansprüche 1 - 25 und 28 einerseits und die Ansprüche 26 und 27 andererseits aus den folgenden Gründen nicht so zusammenhängen, daß sie eine einzige allgemeine erfinderische Idee verwirklichen (Regel 13.1 PCT):

1.1 Die Aufgabenstellung von **Anspruchsatz I (Ansprüche 1 - 25, 28)** ist die Verbesserung der Homogenität von durch anodische Oxidation abgedunkelten, zinkhaltigen Oberflächen von Materialstücken. Die Aufgabe wird gelöst, indem das Materialstück zu Beginn der anodischen Oxidation unter bereits angelegter Spannung in das Tauchbad gesetzt wird.

1.2 Die Aufgabenstellung von **Anspruchsatz II (Ansprüche 26, 27)** ist die Abdunkelung von ZnFe-Oberflächenschichten. Die Aufgabe wird durch eine stromlose Behandlung in einem Tauchbad enthaltend Hydroxid, 40 - 50 g/l Ammonium- oder Natriumnitrat bei pH 9 - 14 und 15 - 45 °C.

2. Da die Sachprüfung der zweiten Erfindung keinen übermäßigen Aufwand erfordert, ergeht keine Aufforderung zur Einschränkung oder Zahlung zusätzlicher Gebühren.

Zu Punkt V
Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfind - rischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

 D1: FR-A-2 758 339 (CIRDEP) 17. Juli 1998 (1998-07-17)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

D2: EP-A-0 339 578 (KAWASAKI STEEL CO) 2. November 1989 (1989-11-02)
D3: FRY H. E.A.: 'The anodic oxidation of zinc and a method of altering the characteristics of the anodic film' JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 106, Nr. 7, Juli 1959 (1959-07), Seiten 606-611, XP002141429

1.1 D1 handelt von einer antikorrosiven Behandlung von Metallteilen, die unter anderem mit einer Zinklegierung (Zamak®) überzogen sein können. Zamak®-Legierungen enthalten bis zu 0.075 % Eisen. Die Behandlung erfolgt für 15 - 20 Minuten bei 110 - 130 °C in einem Bad, das unter anderem 300 - 700 g/l Alkalihydroxide, z.B. 20 - 50 g/l Alkalinitrate und 40 - 100 g/l Borax umfaßt. Ein pH im Bereich 9 - 14 dürfte das unvermeidliche Ergebnis der Badzusammensetzung und damit implizit offenbart sein. Auf Seite 3, Zeilen 13 - 16 wird offenbart, daß das Nitrat einen porenschließenden Effekt hat und dem Werkstück einen bläulich reflektierenden, schwarzglänzenden Effekt verleiht.

1.2 D2 offenbart die Schwärzung einer zinkhaltigen Oberflächenschicht durch anodische Oxidation in einem Tauchbad. Gemäß den Beispielen wurde die Elektrolyse entweder mit 5 Hz-Wechselstrom (anodische Stromdichte 60 A/dm^2 = 0,006 A/cm^2) oder anodisch (anodische Stromdichte 50 A/dm^2 = 0,005 A/cm^2) durchgeführt. Alkalihydroxide werden als mögliche Elektrolyten genannt (vgl. Anspruch 1). Ein pH zwischen 8 und 14 ist das unvermeidliche Ergebnis.

1.3 D3 handelt von der anodischen Oxidation von Zink bzw. Legierungen davon und einem Verfahren zur Veränderung der Eigenschaften des anodischen Films. Die anodische Oxidation zur Erzeugung schwarzer Oberflächen fand bei 20 - 35 mA/cm^2 statt. Der Elektrolyt enthielt 0.146 N NaOH und 0,054 N Na_2CO_3. Die in D3 genannten Badtemperaturen liegen zwischen 0 und 50 °C. Gemäß den experimentellen Bedingungen wird das Werkstück 15 s vor dem Anlegen der Spannung getaucht.

1.4 Die anderen im Internationalen Recherchenbericht zitierten Dokumente offenbaren nichts über D1, D2 oder D3 hinaus.

2. Neuheit und erfinderische Tätigkeit von Anspruchsatz I (Ansprüche 1 - 25, 28)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2.1 Das technische Problem der Bereitstellung abgedunkelter Oberflächen von Materialstücken erscheint bereits im obengenannten Stand der Technik gelöst zu sein. Das Merkmal in Anspruch 1, daß "das Materialstück zu Beginn der anodischen Oxidation unter bereits angelegter Spannung in das Tauchbad gesetzt wird" ist jedoch aus den vorliegenden Dokumenten des Standes der Technik nicht bekannt. Aus der Anmeldung, Seite 3 geht hervor, daß das genannte Merkmal wesentlich zur Homogenität der abgedunkelten Schichten beiträgt. Somit wird der Gegenstand von Anspruch 1 als neu und erfinderisch angesehen. Das gleich gilt für den Produktanspruch 25, da davon ausgegangen wird, daß die nach den Ansprüchen 1 - 24 hergestellte Oberflächenschicht sich von einer konventionell abgedunkelten Schicht hinsichtlich ihrer Homogenität unterscheidet und somit identifizierbar ist. Damit sind auch die abhängigen Ansprüche 2 - 24 und 28 neu und erfinderisch. Der Verfahrensanspruch scheint jedoch nicht alle wesentlichen Merkmale zu enthalten, die zu der Ausführung des Verfahrens erforderlich sind (s. Punkt VIII unten).

3. Neuheit und erfinderische Tätigkeit von Anspruchsatz II (Ansprüche 26, 27)

3.1 D1 wird für diese Ansprüche als nächster Stand der Technik angesehen. D1 offenbart die Abdunkelung von Metallteilen, die unter anderem mit einer Zamak®-Zinklegierung, die als "ZnFe"-Legierung im Sinne der Anmeldung angesehen wird (s. Klarheitsmängel, Punkt VIII unten), überzogen sein können. Der einzige Unterschied zwischen D1 und Anspruch 26 sind die Temperaturen des Behandlungsbades, die in D1 höher liegen als in dem in Anspruch 26 beanspruchten Bereich. Hierin ist jedoch nichts Erfinderisches zu erkennen. In D1 wird das Werkstück geschwärzt. Der Fachmann würde jedoch erkennen, daß. wenn lediglich eine "Abdunkelung" erforderlich ist, auch niedrigere Temperaturen und kürzere Behandlungszeiten ausreichen. Der Fachmann würde dabei aus Energieersparnisgründen zu den niedrigstmöglichen Temperaturen nahe Raumtemperatur und zu den kürzesten erforderlichen Behandlungszeiten tendieren.

3.2 Die Ansprüche 26 und 27 werden daher als nicht erfinderisch angesehen.

Zu Punkt VIII

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

1. Anspruch 1 in seiner vorliegenden Form basiert auf dem ursprünglichen Anspruch 16, der bereits im schriftlichen Bescheid wegen mangelnder Klarheit aufgrund fehlender wesentlicher Merkmale beanstandet wurde. Es geht aus den ursprünglichen Unterlagen nicht hervor, daß ein "Abdunkeln" einer Oberflächenschicht mit den Merkmalen gemäß vorliegenden Anspruch 1 erreicht werden kann. Vielmehr ist auf Seite 3, Zeilen 9 - 11 der ursprünglichen Beschreibung offenbart, daß sich bei Einhaltung jener Verfahrensparameter, wie sie im ursprünglichen Anspruch 1 beansprucht waren, dunkelgrau bis schwarz verfärbte Oberflächenschichten der Zink enthaltenden Oberflächen von Materialstücken ergeben. Die von der Anmelderin im obengenannten Schreiben angeführten Versuche, daß sich die Abdunkelung auch in reiner Natronlauge ergibt, sind in der Anmeldung nicht offenbart. Darüber hinaus ist zu bemerken, daß Anspruch 1 nicht einmal auf "Natronlauge" beschränkt ist, sondern lediglich irgendeine wäßrige Hydroxidlösung irgendeiner Konzentration beansprucht.

2. Anspruch 26 ist unklar, da er "ZnFe" beansprucht, aus der Beschreibung, Seite 9, Zeile 16 jedoch hervorgeht, daß die Eisengehalte "**beispielsweise** im Bereich von **0,3 - 1,5 Gew. %**" liegen. Damit ist die Interpretation der Zusammensetzung von "ZnFe" völlig offen.

3. Die abhängigen Ansprüche 27 und 28 sind darüber hinaus unklar, da in ihnen bevorzugte Merkmale, wie "die Behandlungszeit" bzw. "beide Elektroden für die anodische Oxidation" mit bestimmten Artikel, aber ohne Bezug eingeführt werden.

4. Aus den obengenannten Gründen erfüllen die Ansprüche 1 und 26 - 28 nicht die Erfordernisse des Artikels 6 PCT.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

wobei auf die Homogenität und Gleichmäßigkeit der dunkelverfärbten Oberflächen nicht eingegangen wird. Eine Weiterentwicklung des bekannten Verfahrens wird im Hinblick auf Anwendungen bei Sonnenkollektoren in der Veröffentlichung "Optimization and Microstructural Analysis of Black-Zinc-Coated Aluminium Solar Collector Coatings" von S. N. Patei et al., erschienen in "Thin Solid Films", 113 (1984), S. 47) beschrieben.

In der EP 0 339 578 A1 wird ein Verfahren zum Herstellen schwarzgefärbter Stahlstreifen beschrieben, bei dem eine elektrolytische Behandlung vorgenommen wird, und zwar in einem Tauchbad, das 75 bis 200 g/l einer Verbindung enthält, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die Hydroxide, Sulfate und Chloride von Natrium, Kalium oder Nickel umfaßt. Bevorzugt enthält das Tauchbad Nitrationen in einer Menge von 2 bis 100 g/l. Bei anodischer Oxidation zur Durchführung des Verfahrens werden Stromdichten im Bereich von 30 bis 200 A/cm² eingesetzt. Das Verfahren wird bevorzugt bei Wechselstrom durchgeführt. Das Tauchbad enthält zwingend eine Inhibitor- und eine komplexbildende Substanz.

Aus der FR 2758339 A1 geht ein Verfahren zur Antikorrosionsbehandlung metallischer Werkstücke, insbesondere eisenhaltiger Werkstücke, hervor. Das für eine Elektrolyse eingesetzte Tauchbad enthält zwischen 300 bis 700 g/l Alkali-Hydroxide, zwischen 20 und 50 g/l Alkali-Nitrate und/oder -Nitrite, zwischen 40 bis 100 g/l Borax und zwischen 10 bis 40 g/l Tenside, wobei das Tauchbad bei einer Temperatur im Bereich von 110 bis 130°C gehalten wird.

Aus dem Fachartikel von Fry H.E.A. mit dem Titel "The Anodic Oxidation of Zinc and a Method of Altering the Characteristics of the Anodic Films", erschienen in "Jorunal of the Electrochemical Society", Band 106, Nr. 7, Juli 1959, Seiten

THIS PAGE BLANK (USPTO)

606-611 werden ebenfalls Verfahren zur anodischen Oxidation von Zink beschrieben. Schwarze Beschichtungen wurden beim Anodisieren von Zink in einer Natriumhydroxid-Lösung bei einer Stromdichte von etwa 200 mA/cm² erhalten. Dunkle Schichten zeigten sich bei Tauchbadlösungen, die Natriumkarbonat und Natriumhydroxid enthalten, wenn niedrige Anodenpotentiale eingesetzt wurden. Sämtliche Proben wurden vor Anlegen des Potentials für die Elektrolyse für 15 Sekunden stromlos in das Tauchbad getaucht.

Ausgehend hiervon liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, so weiter zu entwickeln, daß die behandelte Oberflächenschicht eine erhöhte Homogenität, Haftung und Gleichmäßigkeit zeigt, sowie ein diese Eigenschaften aufweisendes Materialstück und Elektrolyte zur Durchführung der Verfahren bereitzustellen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren nach Anspruch 1. Bevorzugt enthält die Lösung des Tauchbades ein Alkali- oder Ammoniumsalz in einer Konzentration im Bereich von 10 bis 60 g/l, wobei das Alkalki- oder Ammoniumsalz aus der Gruppe ausgewählt ist, die Phosphate, Acetate, Carbonate, Sulfate, Oxalate, Citrate und Borate von Alkalimetallen oder Ammonium umfaßt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Bei Einhaltung dieser Verfahrensparameter ergeben sich homogen dunkelgrau bis schwarz verfärbte Oberflächenschichten der Zink enthaltenden Oberflächen von Materialstücken, wobei auch eine hervorragende Gleichmäßigkeit der Oberflächenschicht erreicht wird. Es ist hervorzuheben, daß, abweichend von dem in dem Fachartikel beschriebenen Verfahren, gerade eine vergleichsweise niedrige Stromdichte zu den erwünschten Verfärbungen der Oberflächenschichten führt.

Bei dem Verfahren wird das Materialstück in ein Tauchbad einer Vorrichtung mit mindestens zwei Elektroden für eine anodische Oxidation eingetaucht, wobei Wechsel- oder Gleichspannung an die Elektroden vor Eintauchen des Materialstücks in das Tauchbad angelegt wird und erst dann das Materialstücks in das Tauchbad unter Beibehaltung der Spannung, die bei einem Elektrodenabstand von 3 cm bei Wechselspannung anfangs 8 Volt und bei Gleichspannung anfangs 20 V betragen kann. Beim Eintauchen des Materialstücks fließt zunächst ein hoher Strom zwischen den Elektroden. Nach Ablauf einer Zeitdauer von einigen Sekunden nach dem Eintauchen des Materialstücks die für das Verfahren erforderliche Stromdichte durch Absenken der Spannung eingestellt. Dieses Vorgehen trägt wesentlich zur Homogenität der abgedunkelten Oberflächenschicht bei. Es kommt darauf an, daß beim Eintauchen des Materialstücks ein zur Verbesserung der Homogenität führender Mindeststrom fließt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

kann die anodische Oxidation über eine Behandlungszeit von 1 Sekunde bis 10 Minuten durchgeführt werden, so daß anschließend eine dunkel verfärbte Oberflächenschicht vorliegt.

Das Verfahren kann wahlweise mit Gleichspannung oder Wechselspannung durchgeführt werden. Grundsätzlich gilt, daß beim Arbeiten mit Gleichspannung niedrigere Stromdichten zur Erzielung der Abdunklung der Oberflächenschicht erforderlich sind.

Beim Durchführen des Verfahrens bei Gleichspannung kann die Badtemperatur im Bereich von 15 bis 45°C liegen, während die Stromdichte im Bereich von 0,0003 bis 0,15 A/cm² liegt. Das Arbeiten bei Gleichspannung hat den Vorteil, daß sich gute Ergebnisse bezüglich der Abdunklung der Oberflächenschicht auch bei Zimmertemperatur und sehr niedriger Stromdichte zeigen.

Alternativ dazu kann bei Durchführung des Verfahrens mit Wechselspannung die Badtemperatur 35 bis 45°C betragen, während die Stromdichte im Bereich von 0,1 bis 0,15 A/cm² liegt.

Bevorzugte Tauchbadtemperaturen und -zusammensetzungen für eine anodische Oxidation mit Gleich- bzw. Wechselstrom werden in den Ansprüchen angegeben.

Das oben beschriebene Verfahren kann auch durch Vorbehandlungsschritte ergänzt werden, bei denen strukturelle Inhomogenitäten der Oberfläche der Materialstücke oder hohen Organikanteilen in den Oberflächen der Materialstücke Rechnung getragen werden kann. In beiden Fällen kann das Materialstück vor der anodischen Oxidation einer Tauchbehandlung (Aktivieren/Dekopieren) in einer Säure unterworfen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

µm. Es läßt sich, insbesondere auch für infrarote Strahlung, ein sehr geringer Reflektionsgrad einstellen. Die umgewandelte Oberflächenschicht zeichnet sich außerdem dadurch aus, daß sie in sich und an dem an sie angrenzenden Material haftend und somit dauerhaft ist.

Die Bereitstellung der OH^--Gruppen kann bevorzugt über eine entsprechende Konzentration an NaOH oder KOH eingestellt werden. Der Elektrolyt kann auch Additive zur Entschäumung, zur verbesserten Untergrundbenetzung oder Korrosionsinhibitoren in fester oder flüssiger Form in einer Konzentration von 0,01-100 g/l enthalten. Geeignete organische Lösungsmittelzusätze sind Glykole, Glykoläther, Glykolätheresther und Alkohole jeder Art nach je Einsatzzweck, die einzeln oder in Konzentration miteinander vorliegen können.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht aus ZnFe eines Materialstücks, bei dem das Materialstück ohne Einsatz elektrolytischer Effekte in einem Tauchbad einer Behandlung unterworfen wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids und eines Nitrates enthält, wobei die wässrige Lösung einen

THIS PAGE BLANK (USPTO)

pH-Wert im Bereich von 8 bis 14 und eine NH_4NO_3- oder $NaNO_3$-Konzentration im Bereich von 40 bis 50 g/l hat und bei einer Tauchbadtemperatur im Bereich von 15 bis 45°C durchgeführt wird.

Bei der Durchführung des letztgenannten Verfahrens ist es günstig, wenn der pH-Wert des Tauchbades größer als 13 ist, die Badtemperatur im Bereich von 15 bis 25°C liegt und die Behandlungszeit mindestens 10 Sekunden beträgt. Wenn beispielsweise ein Elektrolyt eingesetzt wird, der NaOH in einer Konzentration von 30 g/l und $NaNO_3$ in einer Konzentration von 40 g/l enthält, und das Verfahren bei Raumtemperatur durchgeführt wird, ergibt sich bereits nach 20 bis 30 Sekunden eine Abdunklung der ZnFe-Oberflächenschicht. Der Eisenanteil an dem ZnFe liegt beispielsweise im Bereich von 0,3 bis 1,5 Gew.-%.

Die oben genannte Aufgabe wird ebenfalls gelöst durch ein-Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in einem Tauchbad anodisch oxidiert wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids enthält, wobei

- das Tauchbad einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 14 hat,

- das Verfahren bei Gleichstrom mit einer Stromdichte in dem Bereich von 2 bis 30 mA/cm^2 durchgeführt wird und

- das Materialstück zu Beginn der anodischen Oxidation unter bereits angelegter Spannung in das Tauchbad gesetzt wird.

Es wurde beobachtet, daß sich unterhalb einer Stromdichte

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Ansprüche

1. Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in einem Tauchbad anodisch oxidiert wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids enthält, dadurch gekennzeichnet, daß

 - das Tauchbad einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 14 hat,

 - die Tauchbadtemperatur (T) im Bereich von 15 bis 45° C liegt,

 - die Stromdichte (i) für die anodische Oxidation im Bereich von $3x10^{-4}$ bis 0,5 A/cm² liegt und

 - das Materialstück zu Beginn der anodischen Oxidation unter bereits angelegter Spannung in das Tauchbad gesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

 - das Verfahren bei Gleichstrom mit einer Stromdichte in dem Bereich von 2 bis 30 mA/cm² durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß

 - die Lösung des Tauchbades ein Alkali- oder Ammoniumsalz enthält,

 - die Konzentration des Alkali- oder Ammoniumsalzes im Bereich von 10 bis 60 g/l liegt und

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- das Alkali- oder Ammoniumsalz aus der Gruppe ausgewählt ist, die Phosphate, Acetate, Carbonate, Sulfate, Oxalate, Citrate und Borate von Alkalimetallen oder Ammonium umfaßt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert über eine entsprechende Konzentration an NaOH oder KOH eingestellt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem pH-Wert von größer als 13 durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Oxidation über eine Behandlungszeit (t) von 1 Sekunde bis 10 Minuten durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Oxidation über eine Behandlungszeit (t) von 30 sek. bis 3 min. durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Gleichspannung durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Badtemperatur im Bereich von 15 bis 30 °C und die Stromdichte (i) im Bereich von $3x10^{-4}$ bis 0,15 A/cm² liegt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte (i) im Bereich von 0,3 bis 20 mA/cm² liegt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch

THIS PAGE BLANK (USPTO)

gekennzeichnet, daß das Tauchbad 25 bis 35 g/l NaOH und 30 bis 50 g/l $NaNO_3$ oder $Na_2B_4O_7$ enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Tauchbad 30 g/l NaOH und 40 g/l $NaNO_3$ oder $Na_2B_4O_7$ enthält.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Wechselspannung durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Badtemperatur im Bereich von 35 bis 45 °C und die Stromdichte (i) im Bereich von 0,1 bis 0,15 A/cm^2 liegt.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Tauchbad 10 bis 35 g/l NaOH und 30 bis 60 g/l $NaNO_3$ oder $Na_2B_4O_7$ enhält.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Tauchbad 25 bis 35 g/l NaOH und 40 bis 50 g/l $NaNO_3$ oder $Na_2B_4O_7$ enthält.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Tauchbad 10 bis 15 g/l NaOH und 10 bis 60 g/l eines Alkalisalzes enthält, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Phosphate, Acetate, Carbonate, Sulfate, Oxalate, Citrate und Borate von Alkalimetallen umfaßt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß vor der anodischen Oxidation das Materialstück einer Tauchbehandlung in einer Säure unterworfen wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure mindestens 0,5 M H_2SO_4 verwendet wird und die Tauchbehandlung über eine Zeit von mindestens 10 Sekunden durchgeführt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure 2 M H_2SO_4 verwendet wird und das Materialstück nach der Tauchbehandlung bei etwa 200°C über etwa 1 Stunde getempert wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß nach der anodischen Oxidation das Materialstück einem Tauchvorgang in einer Säure unterworfen wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure eine 10%-ige CH_3COOH verwendet wird und die Tauchbehandlung über eine Zeit von mindestens 30 Sekunden durchgeführt wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenschicht mit einer Auflagedicke von mindestens 8 µm vorgesehen wird.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenschicht mindestens 50 Gew.-% Zink enthält.

25. Materialstück mit einer Oberflächenschicht, die Zink enthält, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24.

26. Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht aus ZnFe eines Materialstücks, bei dem das Materialstück einer Behandlung in einem Tauchbad unterworfen wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids und eines

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Nitrates enthält, wobei die wässrige Lösung einen pH-Wert im Bereich von 9 bis 14 und eine NH_4NO_3- oder $NaNO_3$ -Konzentration im Bereich vom 40 bis 50 g/l hat und bei einer Tauchbadtemperatur (T) im Bereich von 15 bis 45°C durchgeführt wird.

27. Verfahren nach Anspruch 26, bei dem der pH-Wert des Tauchbades größer als 13 ist, die Badtemperatur im Bereich von 15 bis 25°C liegt und die Behandlungszeit mindestens 10 Sekunden beträgt.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, bei dem beide Elektroden für die anodische Oxidation von einem Materialstück, dessen Oberflächenschicht Zink enthält, gebildet wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/37717
C25D 11/00	A2	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 2000 (29.06.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10036

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Dezember 1999 (17.12.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 58 795.3 18. Dezember 1998 (18.12.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: EWALD DÖRKEN AG [DE/DE]; Wetterstrasse 58, D–58313 Herdecke (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: KRUSE, Thomas [DE/DE]; Spissenagelstrasse 94, D–44229 Dortmund (DE). MEISTERJAHN, Peter [DE/DE]; Saatweg 70, D–58644 Iserlohn (DE).

(74) Anwalt: WENZEL & KALKOFF; Flaßkuhle 6, D–58452 Witten (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: METHOD FOR DARKENING A SUPERFICIAL LAYER WHICH CONTAINS ZINC AND WHICH IS OF A MATERIAL PIECE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ABDUNKELN EINER OBERFLÄCHENSCHICHT EINES MATERIALSTÜCKES, DIE ZINK ENTHÄLT

(57) Abstract

The invention relates to a method for darkening a superficial layer which contains zinc and which is of a piece of material in which the material piece is oxidized in a dipping bath containing an aqueous solution comprised of a hydroxide and of a nitrate. In addition, the anodic oxidation is carried out in an aqueous solution with a pH value ranging from 9 to 14 and with an NH_4NO_3– or $NaNO_3$– concentration ranging from 40 to 50 g/l, at a dipping bath temperature (T) ranging from 15 to 45 °C and with a current density (i) ranging from 0.01 to 0.1 A/cm^2. The invention also relates to material pieces produced using said method, to electrolytes suited for carrying out the method, and to pretreatment methods for treating the material piece before oxidation.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in einem Tauchbad oxidiert wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids und eines Nitrates enthält und bei dem die anodische Oxidation in einer wässrigen Lösung mit einem pH–Wert im Bereich von 9 bis 14 und einer NH_4NO_3– oder $NaNO_3$–Konzentration im Bereich von 40 bis 50 g/l, bei einer Tauchbadtemperatur (T) im Bereich von 15 bis 45 °C und bei einer Stromdichte (i) im Bereich von 0,01 bis 0,1 A/cm^2 durchgeführt wird sowie auf danach hergestellte Materialstücke, zur Durchführung des Verfahrens geeignete Elektrolyte und Vorbehandlungsverfahren für das Materialstück vor einer Oxidation.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstückes, die Zink enthält.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in einem Tauchbad oxidiert wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids und eines Nitrats enthält, auf mit einem solchen Verfahren behandelte Materialstücke sowie auf Elektrolyte zur Durchführung des Verfahrens und auf Verfahren zur Vorbehandlung von Materialstücken.

Zum Abdunkeln von Materialoberflächen, die Zink enthalten, wird bisher das als "Schwarzchromatieren" bezeichnete Verfahren angewandt. Bei diesem Verfahren wird das sehr reaktive Molekül Cr_6 eingesetzt, das jedoch nach den neuesten Erkenntnissen stark gesundheitsschädliche Wirkungen zeigt.

Ein gesundheitlich verträglicheres Verfahren zum Abdunkeln von reinen Zinkoberflächen wird in dem Fachartikel "production of a protective and decorative coating on zinc by alternating-current treatment at 50 Hz in alkaline solutions" von M. Al. Encheva, veröffentlicht in J. Appl. Chem. of the USSR 45,318 (1972), beschrieben. Dort wird ein Tauchbad zum Abdunkeln von Zinkmaterialoberflächen vorgestellt, das im Rahmen einer anodischen Oxidation als Elektrolyt wässrige Lösungen von NaOH und $NaNO_3$ enthält. Im Mittelpunkt dieses Fachartikels steht die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Materialstücken, die mit einer Zinkoberfläche versehen sind, und das äußere Erscheinungsbild der oberflächenbehandelten Materialstücke, insbesondere deren Umwandlung.

In dem genannten Fachartikel werden lediglich grobe, breite

wobei auf die Homogenität und Gleichmäßigkeit der dunkelverfärbten Oberflächen nicht eingegangen wird. Eine Weiterentwicklung des bekannten Verfahrens wird im Hinblick auf Anwendungen bei Sonnenkollektoren in der Veröffentlichung "Optimization and Microstructural Analysis of Black-Zinc-Coated Aluminium Solar Collector Coatings" von S. N. Patei et al., erschienen in "Thin Solid Films", 113 (1984), S. 47) beschrieben.

Ausgehend hiervon liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, so weiter zu entwickeln, daß die behandelte Oberflächenschicht eine erhöhte Homogenität, Haftung und Gleichmäßigkeit zeigt, sowie ein diese Eigenschaften aufweisendes Materialstück und Elektrolyte zur Durchführung der Verfahren bereitzustellen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in einem Tauchbad anodisch oxidiert wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids und eines Alkali- oder Ammoniumsalzes mit einem mehrwertigen Anion enthält, wobei

- das Tauchbad einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 14 hat und die Konzentration des Alkali- oder Ammoniumsalzes im Bereich von 10 bis 60 g/l liegt,

- die Tauchbadtemperatur (T) im Bereich von 15 bis 45° C liegt,

- die Stromdichte (i) für die anodische Oxidation im Bereich von $3x10^{-4}$ bis 0,5 A/cm² liegt,

- das Alkali- oder Ammoniumsalz aus der Gruppe ausge-

wählt ist, die Phosphate, Acetate, Carbonate, Sulfate, Oxalate, Citrate und Borate von Alkalimetallen oder Ammonium umfaßt, und

- das Materialstück zu Beginn der anodischen Oxidation unter bereits angelegter Spannung in das Tauchbad gesetzt wird.

Bei Einhaltung dieser Verfahrensparameter ergeben sich homogen dunkelgrau bis schwarz verfärbte Oberflächenschichten der Zink enthaltenden Oberflächen von Materialstücken, wobei auch eine hervorragende Gleichmäßigkeit der Oberflächenschicht erreicht wird. Es ist hervorzuheben, daß, abweichend von dem in dem Fachartikel beschriebenen Verfahren, gerade eine vergleichsweise niedrige Stromdichte zu den erwünschten Verfärbungen der Oberflächenschichten führt.

Bei dem Verfahren wird das Materialstück in ein Tauchbad einer Vorrichtung mit mindestens zwei Elektroden für eine anodische Oxidation eingetaucht, wobei Wechsel- oder Gleichspannung an die Elektroden vor Eintauchen des Materialstücks in das Tauchbad angelegt wird und erst dann das Materialstücks in das Tauchbad unter Beibehaltung der Spannung, die bei einem Elektrodenabstand von 3 cm bei Wechselspannung anfangs 8 Volt und bei Gleichspannung anfangs 20 V betragen kann. Beim Eintauchen des Materialstücks fließt zunächst ein hoher Strom zwischen den Elektroden. Nach Ablauf einer Zeitdauer von einigen Sekunden nach dem Eintauchen des Materialstücks die für das Verfahren erforderliche Stromdichte durch Absenken der Spannung eingestellt. Dieses Vorgehen trägt wesentlich zur Homogenität der abgedunkelten Oberflächenschicht bei. Es kommt darauf an, daß beim Eintauchen des Materialstücks ein zur Verbesserung der Homogenität führender Mindeststrom fließt.

Als Materialstücke kommen sämtliche geeigneten Substrate, die mit einer Zinkschicht versehen sind, deren Oberfläche behandelt wird, sowie reines Zink in Frage. Statt reinem Zink kann auch eine Zinklegierung eingesetzt werden, bei der, bezogen auf die Trockenschicht, ein hoher Zinkanteil, beispielsweise mindestens 50 Gew.-%, Zink, vorliegt. Im übrigen kann eine reine Zink- oder Zinklegierungsschicht auch in anderen Verfahren auf ein Substrat aufgebracht sein, wie beispielsweise durch Aufdampfverfahren wie PVD und CVD, Schmelztauchverfahren zur Feuerverzinkung und Verfahren zum mechanischen Aufbringen solcher Schichten. Im einzelnen können auch matt- oder glanzverzinkte Stahlbleche verwendet werden. Als mögliche Zinklegierungen kommen neben anderen Zn/Fe, Zn/Ni, Zn/Fe/Co, Zn/Co, Zn/Al, Zn/Sn, Zn/Mn in Frage.

Als Gegenelektrode für das zu behandelnde Materialstück kann Titan eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, daß Elektroden aus anderem Material verwendet werden, wobei dann die erforderliche Stromdichte anzupassen ist. Mögliche andere Materialien für die Gegenelektrode sind Edelmetalle, Edelstahl, Tantal, Graphit.

Bevorzugt wird der pH-Wert über eine entsprechende Konzentration an NaOH oder KOH eingestellt. Letztlich kommt es jedoch auf den pH-Wert an, wobei zur Bereitstellung der OH^--Gruppen auch Amine oder andere organische Basen, Wassergläser (Natriumsilikate, Kaliumsilikate, Lithiumpolysilikate), Aminosilane, basisch eingestellte Titansäureesther (Kieselsäureester) einzeln oder kombiniert, eingesetzt werden können. Auch in ihrer Bereitstellung an OH^--Gruppen ähnliche Zirkonium-Verbindungen sind möglich.

Zur Beschleunigung des Behandlungsverfahrens ist der pH-Wert bevorzugt größer als 13. Dies gilt auch für die später beschriebenen Verfahren gemäß der Erfindung. In diesem Fall

kann die anodische Oxidation über eine Behandlungszeit von 1 Sekunde bis 10 Minuten durchgeführt werden, so daß anschließend eine dunkel verfärbte Oberflächenschicht vorliegt.

Das Verfahren kann wahlweise mit Gleichspannung oder Wechselspannung durchgeführt werden. Grundsätzlich gilt, daß beim Arbeiten mit Gleichspannung niedrigere Stromdichten zur Erzielung der Abdunklung der Oberflächenschicht erforderlich sind.

Beim Durchführen des Verfahrens bei Gleichspannung kann die Badtemperatur im Bereich von 15 bis 45°C liegen, während die Stromdichte im Bereich von 0,0003 bis 0,15 A/cm^2 liegt. Das Arbeiten bei Gleichspannung hat den Vorteil, daß sich gute Ergebnisse bezüglich der Abdunklung der Oberflächenschicht auch bei Zimmertemperatur und sehr niedriger Stromdichte zeigen.

Alternativ dazu kann bei Durchführung des Verfahrens mit Wechselspannung die Badtemperatur 35 bis 45°C betragen, während die Stromdichte im Bereich von 0,1 bis 0,15 A/cm^2 liegt.

Bevorzugte Tauchbadtemperaturen und -zusammensetzungen für eine anodische Oxidation mit Gleich- bzw. Wechselstrom wird in den Ansprüchen angegeben.

Das oben beschriebene Verfahren kann auch durch Vorbehandlungsschritte ergänzt werden, bei denen strukturelle Inhomogenitäten der Oberfläche der Materialstücke oder hohen Organikanteilen in den Oberflächen der Materialstücke Rechnung getragen werden kann. In beiden Fällen kann das Materialstück vor der anodischen Oxidation einer Tauchbehandlung (Aktivieren/Dekopieren) in einer Säure unterworfen.

Zur Beseitigung sichtbarer struktureller Inhomogenitäten kann als Säure mindestens 0,5 molare H_2SO_4 verwendet werden, wobei die Tauchbehandlung über eine Zeit von mindestens 10 Sekunden durchgeführt wird. Die Behandlungszeit richtet sich nach dem sichtbaren Eindruck, den die Oberflächenschicht bei Betrachtung vermittelt.

Gerade wenn die Oberflächenschicht hohe Organikanteile enthält, kann bei einem Vorbehandlungsschritt als Säure 2 molare H_2SO_4 verwendet werden. Anschließend kann das Materialstück bei einer Temperatur von etwa 200°C getempert werden, wobei der Zeitraum für diesen Vorgang im Bereich von 1 Stunde liegt.

Die zuvor beschriebenen Vorbehandlungsschritte sind besonders geeignet bei Materialstücken, deren Oberflächenschicht aus Glanzzink besteht. Die bei der Herstellung von Glanzzink eingesetzten Glanzbildner können für einen derart hohen Organikanteil in der Oberfläche sorgen, daß kein zufriedenstellend abgedunkeltes Erscheinungsbild der Oberflächenschicht erreicht wird.

Die Qualität des Erscheinungsbilds der Oberflächenschicht kann auch nach der anodischen Oxidation noch durch einen Nachbehandlungsschritt verbessert werden, bei dem das Materialstück ebenfalls einem Tauchvorgang in einer Säure unterworfen wird. Diese Nachbehandlung bezieht sich beispielsweise auf das Vorhandensein irisierender Filme auf der abgedunkelten Oberflächenschicht, die den optischen Eindruck der Oberflächenschicht trüben.

Insbesondere zur Vermeidung solcher irisierender Filme kann das Materialstück in eine 10%-ige CH_3COOH getaucht werden, wobei die Tauchbehandlung über eine Zeit von mindestens 30 Sekunden durchgeführt wird. Gute Ergebnisse haben sich bei

einer Zeitdauer für die Tauchbehandlung von einer Minute gezeigt.

Es kann auch bipolar gearbeitet werden, wobei beide Elektroden für die anodische Oxidation von einem Materialstück, dessen Oberflächenschicht Zink enthält, gebildet werden, d. h. auch die Gegenelektrode als oberflächenzubehandelndes Materialstück vorliegt. Dadurch wird die Produktionsrate für Materialstücke mit abgedunkelter Oberfläche etwa verdoppelt.

Bei der Oberflächenbehandlung der mit Reinzink galvanisierter Materialstücke kann es vorteilhaft sein, daß die Oberflächenschicht eine durchschnittliche Auflagedicke von mindestens 8 µm aufweist. Dies bezieht sich insbesondere auf Materialstücke, bei denen es sich um Gestellteile handelt. Solche Gestellteile weisen Kanten auf, deren Oberflächenbehandlung sich als schwierig darstellen kann. Zur Erhaltung insbesondere der Korrosionsbeständigkeit des Materialstücks kann die genannte durchschnittliche Auflagedicke eingehalten werden.

Besonders gute Ergebnisse für die Abdunklung der Oberflächenschicht von Materialstücken ergeben sich, wenn die Oberflächenschicht mindestens 50 Gew.-% Zink enthält.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein nach den oben beschriebenen Verfahren hergestelltes, oberflächenbehandeltes Materialstück. Die Zink enthaltende Oberfläche zeichnet sich dadurch aus, daß sie in Ihrer Struktur infolge der anodischen Oxidation derart umgewandelt wird, daß sie, beispielsweise im sichtbaren Spektralbereich, ein sehr hohes Absorptionsvermögen zeigt, so daß die Oberfläche schwarz gefärbt erscheint. Die Dicke des umgewandelten Teils der Oberflächenschicht des Materialstücks liegt im Bereich von einigen µm bis einigen 100 µm, bevorzugt jedoch bei etwa 5 bis 500

µm. Es läßt sich, insbesondere auch für infrarote Strahlung, ein sehr geringer Reflektionsgrad einstellen. Die umgewandelte Oberflächenschicht zeichnet sich außerdem dadurch aus, daß sie in sich und an dem an sie angrenzenden Material haftend und somit dauerhaft ist.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Elektrolyt zur Durchführung einer anodischen Oxidation, umfassend eine wässrige Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 8 bis 14 und einer NH_4NO_3- oder $NaNO_3$-Konzentration im Bereich von 40 bis 50 g/l.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Elektrolyt zur Durchführung einer anodischen Oxidation, umfassend eine wässrige Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 8-14 und einer Alkalisalz-Konzentration im Bereich von 10-40 g/l, wobei das Salz aus der Gruppe ausgewählt ist, die Phosphate, Acetate, Carbonate, Sulfate, Oxalate, Citrate und Borate von Alkalimetallen umfasst.

Die Bereitstellung der OH^--Gruppen kann bevorzugt über eine entsprechende Konzentration an NaOH oder KOH eingestellt werden. Der Elektrolyt kann auch Additive zur Entschäumung, zur verbesserten Untergrundbenetzung oder Korrosionsinhibitoren in fester oder flüssiger Form in einer Konzentration von 0,01-100 g/l enthalten. Geeignete organische Lösungsmittelzusätze sind Glykole, Glykoläther, Glykolätheresther und Alkohole jeder Art nach je Einsatzzweck, die einzeln oder in Konzentration miteinander vorliegen können.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück ohne Einsatz elektrolytischer Effekte in einem Tauchbad einer Behandlung unterworfen wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids und eines Nitrates enthält, wobei die wässrige Lösung einen

pH-Wert im Bereich von 8 bis 14 und eine NH_4NO_3- oder $NaNO_3$-Konzentration im Bereich von 40 bis 50 g/l hat und bei einer Tauchbadtemperatur im Bereich von 15 bis 45°C durchgeführt wird.

Bei der Durchführung des letztgenannten Verfahrens ist es günstig, wenn die Oberflächenschicht aus ZnFe besteht, der pH-Wert des Tauchbades größer als 13 ist, die Badtemperatur im Bereich von 15 bis 25°C liegt und die Behandlungszeit mindestens 10 Sekunden beträgt. Wenn beispielsweise ein Elektrolyt eingesetzt wird, der NaOH in einer Konzentration von 30 g/l und $NaNO_3$ in einer Konzentration von 40 g/l enthält, und das Verfahren bei Raumtemperatur durchgeführt wird, ergibt sich bereits nach 20 bis 30 Sekunden eine Abdunklung der ZnFe-Oberflächenschicht. Der Eisenanteil an dem ZnFe liegt beispielsweise im Bereich von 0,3 bis 1,5 Gew.-%.

Die oben genannte Aufgabe wird ebenfalls gelöst durch ein Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in einem Tauchbad anodisch oxidiert wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids enthält, wobei

- das Tauchbad einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 14 hat,

- das Verfahren bei Gleichstrom mit einer Stromdichte in dem Bereich von 2 bis 30 mA/cm^2 durchgeführt wird und

- das Materialstück zu Beginn der anodischen Oxidation unter bereits angelegter Spannung in das Tauchbad gesetzt wird.

Es wurde beobachtet, daß sich unterhalb einer Stromdichte

von 2 mA/cm² keine Abdunklung ergibt, während oberhalb von 30 mA/cm² zwar zunächst eine Abdunklung ergibt, die zugehörige Schicht sich jedoch nach wenigen Sekunden wieder auflöst. Bevorzugs wird ein Alkalihydroxid eingesetzt, dessen pH-Wert größer als 13 sein sollte.

Die vorgesehenen Verfahren und die danach hergestellten Materialstücke haben folgende Vorteile: Die Verwendung von gesundheitsschädlichem Cr_6 wird vermieden; es herrscht Kompatibilität zu gängigen galvanotechnischen Verfahren (z.B. Eloxierverfahren von Aluminium), so daß die bekannte Anlagentechnik (Gestell- bzw. Trommelverfahren) und das zugehörige Know-How hierbei großteils verwendet werden können; Für den Fall, daß das Materialstück mit beispielsweise einem farblosen, dunklen, ggf. schwarzen, Lacksystem auf organischer oder anorganischer Bindemittelbasis überlackiert werden soll, ist der Kontrastunterschied der Lackschicht zu der umgewandelten Oberfläche des Materialstücks gering, so daß mit geringem Materialeinsatz eine Deckungswirkung für die Materialstückoberfläche erreicht wird.

Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen Verfahren und danach behandelte Materialstücke werden nachfolgend zum besseren Verständnis der Erfindung erläutert.

Bei den nachfolgend erläuterten Ausführungsbeispielen wird als Materialstück jeweils ein glanzverzinktes Stahlblech eingesetzt. Das Stahlblech wird, wenn nichts anderes angegeben ist, unter angelegter Spannung in das jeweilige Tauchbad gesetzt.

Beispiel 1)

Der erste Verfahrensschritt zur Behandlung der Oberfläche des Materialstücks besteht aus einem Tauchvorgang in 0,5 M H_2SO_4 für etwa eine Minute. Dieser Verfahrensschritt dient

zur Verbesserung der Homogenität der in einem späteren Verfahrensschritt im Wege der anodischen Oxidation zu behandelnden Oberfläche und ist nur dann erforderlich, wenn die zu behandelnde Materialoberfläche überdurchschnittliche Inhomogenitäten aufweist.

In einem zweiten Verfahrensschritt wird eine anodische Oxidation des Materialstückes durchgeführt (Elektrodenabstand: 3cm; einige Volt Wechselspannung), wobei als Gegenelektrode ein Titanblech eingesetzt wird. Für die anodische Oxidation wird ein Tauchbad benutzt, das als Elekrolyt eine wässrige Lösung von NaOH und $NaNO_3$ aufweist, wobei folgende Konzentrationen gewählt werden: 30 g/l NaOH und 40 g/l $NaNO_3$. Die Badtemperatur T beträgt 40°C, während die Stromdichte i zu 0,1 A/cm^2 gewählt ist. Die Behandlungszeit t liegt im Bereich von 2-10 Minuten.

Für die anodische Oxidation bei diesem Ausführungsbeispiel bildet das Materialstück die Arbeitselektrode eines Wechselstromkreises, der mit 50 Hz-Wechselstrom betrieben wird, während das Titanblech als Gegenelektrode wirkt.

Als dritter Verfahrensschritt wird das Materialstück aus dem Tauchbad für die anodische Oxidation entnommen, anschließend in einem gegebenenfalls mehrstufigen Spülprozeß gewaschen und schließlich getrocknet.

Durch die anodische Oxidation wird die Oberflächenschicht des Materialstücks so umgewandelt, daß sich eine homogene Struktur und eine gleichmäßige dunkle Verfärbung der Oberflächenschicht ergibt. Die Dicke des umgewandelten Teils der Oberflächenschicht hängt in erster Linie von der Behandlungszeit t ab und liegt im Bereich von einigen 10 bis einigen 100 nm. Die umgewandelte Oberflächenschicht ist in sich haftend und fest mit der Oberfläche des nicht umgewandelten

Zinks verbunden.

Beispiel 2)

Der zweite Verfahrensschritt kann unter Beibehaltung der genannten Behandlungszeit t, der Titanblech-Gegenelektrode und der Badtemperatur T auch mit folgenden Parametern durchgeführt werden: Elektrolytzusammensetzung 13 g/l NaOH und 50 g/l $NaNO_3$ in Wasser; Stromdichte i 0,05 A/cm^2. Es ergeben sich wiederum Materialstücke mit einer umgewandelten Oberfläche, deren Eigenschaften denjenigen entsprechen, die anhand des zweiten Verfahrensschritts bei dem Beispiel 1 erläutert worden sind.

Die beiden beschriebenen Ausführungsbeispiele für den zweiten Verfahrensschritt liegen jeweils in einem Endbereich für die Verfahrensparameter NaOH-Konzentration, $NaNO_3$-Konzentration und Stromdichte. Diese Parameter können innerhalb der oben beschriebenen Grenzen variiert werden, wobei die Oberflächenschichtqualität im wesentlichen beibehalten wird.

Auch die Badtemperatur T und die Behandlungszeit t können anwendungsspezifisch geändert werden.

Beispiel 3)

Unter Beibehaltung des zweiten Verfahrensschritts aus den Beispielen 1 und 2 wird der erste Verfahrensschritt insofern modifiziert, daß störende hohe Organikteile der Glanzverzinkung des Stahlblechs entfernt werden.

Zu diesem Zweck besteht der erste Verfahrensschritt aus einem Tauchvorgang in 2 M H_2SO_4 für mehr als 10 Sekunden, beispielsweise bis zu 2 Minuten. Der erste Verfahrensschritt umfaßt außerdem ein Tempern des Materialstücks bei etwa 200°C. Der Schritt des Temperns dauert etwa 1 Stunde.

Beispiel 4)

Bei diesem Beispiel wird der Tatsache Rechnung getragen, daß gerade bei glanzverzinkten Stahlblechen trotz der Durchführung der vorgenannten und anhand der Beispiele 1 bis 3 erläuterten Verfahrensschritte nach der anodischen Oxidation irisierende Filme auf der Materialoberfläche zeigen können.

Zur Vermeidung dieser irisierenden Filme wird das Materialstück einer Tauchbehandlung in 10 %-iger CH_3COOH über eine Zeit von mindestens 3 Sekunden unterzogen.

Beispiel 5)

Bei diesem Beispiel wird im Gegensatz zum Beispiel 1 das Verfahren mit Gleichspannung durchgeführt. Als Materialstück wird wiederum ein glanzverzinktes Stahlblech verwendet.

Die Verfahrensparameter lauten wie folgt. Elektrolyt: NaOH 30 g/l, $NaNO_3$ 40 g/l in Wasser. Die Gleichstromdichte beträgt 0,017 A/cm^2, während die Behandlungsdauer 5 Minuten beträgt.

Die Badtemperatur entspricht der Raumtemperatur.

Bei diesem Beispiel ergeben sich insbesondere die Vorteile, daß mit im Vergleich zur Wechselspannung niedrigerer Stromdichte gearbeitet werden kann. Außerdem wird beim Durchführen des Verfahrens mit Gleichspannung die Bildung von Wasserstoff, der bei Wechselspannung in der kathodischen Halbwelle gebildet wird, vollständig vermieden. Der Wasserstoff kann zur Versprödung der Oberflächenschicht des Materialstücks führen.

Nachfolgend wird ein Beispiel erläutert, bei dem ohne elektrolytische Effekte eine Abdunklung einer Oberflächenschicht eines Materialstücks erreicht wird.

Beispiel 6)
Bei dem Materialstück gemäß diesem Beispiel liegt eine Oberflächenschicht aus ZnFe vor, wobei der Anteil an Eisen im Bereich von 0,5 bis 1,5 Gew.-% liegt.

Das Verfahren wird stromlos bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Elektrolyt enthält 30 g/l NaOH und 40 g/l $NaNO_3$.

Nach 20 bis 30 Sekunden des Eintauchens des Materialstücks zeigt sich eine Abdunklung der Oberflächenschicht.

Beispiel 7)
Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Beispielen wird hier als Gegenelektrode ein in seiner Struktur mit dem Materialstück im wesentlichen übereinstimmendes zweites Materialsstück eingesetzt, so daß bipolar gearbeitet wird. Unter Anlegen von Wechselspannung werden beide Materialstücke gleichzeitig behandelt, wobei sich wiederum abgedunkelte Oberflächenschichten der Materialstücke ergeben.

Beispiel 8)
Bei einem pH-Wert im Bereich von 13,4 bis 13,6 werden bei einem Wechselstrom im Bereich von 0,1 bis 0,15 A/cm² galvanisch aufgebrachte Zinkschichten anodisiert. Dabei wurde für die folgenden Natriumsalze eine Abdunklung der Oberflächen mit guter Homogenität beobachtet: Natriumphosphat (10-40 g/l), Natriumacetat (10-40 g/l), Natriumcarbonat (10 g/l), Natriumsulfat (10-40 g/l), Natriumoxalat (10-40 g/l), Natriumcitrat (10-40 g/l) und Natriumborat (10-40 g/l).

Salzkonzentrationen wenigstens bis zu 60 g/l sind auch ohne weiteres denkbar.

Für Natriumborat reicht bereits eine Stromdichte von 0,05 A/cm² zum Schwärzen der Oberflächen aus.

Beispiel 9)

Bei einem pH-Wert im Bereich von 13,8 bis 13,95 werden bei gleichen Strom- und Salzkonzentrationswerten wie im vorhergehenden Beispiel Zink enthaltende Oberflächen abgedunkelt. Sowohl mit Natriumnitrat als auch mit Natriumborat wird eine Schwärzung der Oberfläche beobachtet. Die übrigen, im vorhergehenden Beispiel genannten Alkalisalze führen zu einer dunkelgrauen Verfärbung.

Im Hinblick auf die Durchführung einer anodischen Oxidation mit Wechselspannung ergibt sich aus den beiden letzten Beispielen ein Unterschied hinsichtlich der einsetzbaren Salze zum Erhalt eines zufridenstellenden Abdunklungsgrads. Der Unterschied ergibt sich aus der Konzentration an NaOH. Bei Konzentrationen an NaOH im Bereich von 10-15 g/l können neben Natriumnitrat und Natriumborat auch weitere Salze mit guten Abdunklungsergebnissen verwendet werden, wie die Phosphate, Acetate, Carbonate, Sulfate, Oxalate, Citrate von Alkalimetallen oder Ammonium. Demgegenüber ragen bei einer Konzentration an NaOH im Bereich von größer 30 g/l die Salze Natriumnitrat und Natriumborat hinsichtlich der Abdunklungsergebnisse heraus.

Das Tauchbad kann ohne Verschlechterung der Abdunklung auch mehrere Salze enthalten, beispielsweise eine Mischung aus Natriumnitrat und Natriumborat.

Beispiel 10)

Bei einem pH-Wert in dem Bereich von 13,4 bis 13,6 wurden bei Gleichstrom Zink enthaltende Oberflächen anodisiert. Bereits bei Stromdichten im Bereich von $3x10^{-4}$ bis $20x10^{-3}$ A/cm^2 wird, abhängig von dem eingesetzten Salz, eine Abdunklung oder sogar eine Schwärzung mit guter Homogenität der Oberfläche beobachtet. Insbesondere bei Einsatz von Natriumborat und Natriumnitrat ergeben sich schwarze Ober-

flächen mit guter Homogenität.

Was die Durchführung einer anodischen Oxidation bei Gleichstrom angeht, liefern die Salze Natriumnitrat und Natriumborat weitaus bessere Ergebnisse als andere Alkali- oder Ammoniumsalze.

Beispiel 11)

Es ist jedoch ebenfalls möglich, eine Abdunklung einer mindestens 50% Zink enthaltenden Oberfläche in reiner NaOH zu erreichen. Bei einer wässrigen Lösung mit 30 g/l NaOH und einer Stromdichte von 15 mA/cm² Gleichstrom ergibt sich bei einer anodischen Oxidation eine Abdunklung der Oberfläche.

Die in den vorhergehenden Beispielen diskutierten Salze scheinen somit in erster Linie das Stromdichtenintervall für eine Abdunklung einer Oberflächenschicht, die Zink enthält, zu vergrößern.

Ansprüche

1. Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in einem Tauchbad anodisch oxidiert wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids und eines Alkali- oder Ammoniumsalzes mit einem mehrwertigen Anion enthält, dadurch gekennzeichnet, daß

 - das Tauchbad einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 14 hat und die Konzentration des Alkali- oder Ammoniumsalzes im Bereich von 10 bis 60 g/l liegt,

 - die Tauchbadtemperatur (T) im Bereich von 15 bis 45° C liegt,

 - die Stromdichte (i) für die anodische Oxidation im Bereich von $3x10^{-4}$ bis 0,5 A/cm² liegt,

 - das Alkali- oder Ammoniumsalz aus der Gruppe ausgewählt ist, die Phosphate, Acetate, Carbonate, Sulfate, Oxalate, Citrate und Borate von Alkalimetallen oder Ammonium umfaßt, und

 - das Materialstück zu Beginn der anodischen Oxidation unter bereits angelegter Spannung in das Tauchbad gesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert über eine entsprechende Konzentration an NaOH oder KOH eingestellt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem pH-Wert von größer als

gekennzeichnet, daß es bei einem pH-Wert von größer als 13 durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Oxidation über eine Behandlungszeit (t) von 1 Sekunde bis 10 Minuten durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Oxidation über eine Behandlungszeit (t) von 30 sek. bis 3 min. durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Gleichspannung durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Badtemperatur im Bereich von 15 bis 30 °C und die Stromdichte (i) im Bereich von $3x10^{-4}$ bis 0,15 A/cm² liegt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte (i) im Bereich von 0,3 bis 20 mA/cm² liegt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Tauchbad 25 bis 35 g/l NaOH und 30 bis 50 g/l $NaNO_3$ oder $Na_2B_4O_7$ enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Tauchbad 30 g/l NaOH und 40 g/l $NaNO_3$ oder $Na_2B_4O_7$ enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch

gekennzeichnet, daß es bei Wechselspannung durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Badtemperatur im Bereich von 35 bis 45 °C und die Stromdichte (i) im Bereich von 0,1 bis 0,15 A/cm² liegt.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Tauchbad 10 bis 35 g/l NaOH und 30 bis 60 g/l $NaNO_3$ oder $Na_2B_4O_7$, enhält.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Tauchbad 25 bis 35 g/l NaOH und 40 bis 50 g/l $NaNO_3$ oder $Na_2B_4O_7$ enthält.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Tauchbad 10 bis 15 g/l NaOH und 10 bis 60 g/l eines Alkalisalzes enthält, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Phosphate, Acetate, Carbonate, Sulfate, Oxalate, Citrate und Borate von Alkalimetallen umfaßt.

16. Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in einem Tauchbad anodisch oxidiert wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids enthält, dadurch gekennzeichnet, daß

- das Tauchbad einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 14 hat,

- die Tauchbadtemperatur (T) im Bereich von 15 bis 45° C liegt,

- die Stromdichte (i) für die anodische Oxidation im Bereich von $3x10^{-4}$ bis 0,5 A/cm² liegt und

- das Materialstück zu Beginn der anodischen Oxidation unter bereits angelegter Spannung in das Tauchbad gesetzt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß vor der anodischen Oxidation das Materialstück einer Tauchbehandlung in einer Säure unterworfen wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure mindestens 0,5 M H_2SO_4 verwendet wird und die Tauchbehandlung über eine Zeit von mindestens 10 Sekunden durchgeführt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure 2 M H_2SO_4 verwendet wird und das Materialstück nach der Tauchbehandlung bei etwa 200°C über etwa 1 Stunde getempert wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß nach der anodischen Oxidation das Materialstück einem Tauchvorgang in einer Säure unterworfen wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure eine 10%-ige CH_3COOH verwendet wird und die Tauchbehandlung über eine Zeit von mindestens 30 Sekunden durchgeführt wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenschicht mit einer

Auflagedicke von mindestens 8 µm vorgesehen wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenschicht mindestens 50 Gew.-% Zink enthält.

24. Materialstück mit einer Oberflächenschicht, die Zink enthält, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23.

25. Elektrolyt zur Durchführung einer Oxidation, umfassend eine wässrige Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 8 bis 14 und einer NH_4NO_3- oder $NaNO_3$ -Konzentration im Bereich von 40 bis 50 g/l.

26. Elektrolyt zur Durchführung einer Oxidation, umfassend eine wässrige Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 8 bis 14 und einer Salz-Konzentration im Bereich von 10-60 g/l, wobei das Salz aus der Gruppe ausgewählt ist, die Phosphate, Acetate, Carbonate, Sulfate, Oxalate, Citrate und Borate von Alkalimetallen oder Ammonium umfasst.

27. Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück einer Behandlung in einem Tauchbad unterworfen wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids und eines Nitrates enthält, wobei die wässrige Lösung einen pH-Wert im Bereich von 9 bis 14 und eine NH_4NO_3- oder $NaNO_3$ -Konzentration im Bereich vom 40 bis 50 g/l hat und bei einer Tauchbadtemperatur (T) im Bereich von 15 bis 45°C durchgeführt wird.

28. Verfahren nach Anspruch 27, bei dem die Oberfläche aus ZnFe besteht, der pH-Wert des Tauchbades größer als 13

ist, die Badtemperatur im Bereich von 15 bis 25°C liegt und die Behandlungszeit mindestens 10 Sekunden beträgt.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, bei dem beide Elektroden für die anodische Oxidation von einem Materialstück, dessen Oberflächenschicht Zink enthält, gebildet wird.

30. Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in einem Tauchbad anodisch oxidiert wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids enthält, dadurch gekennzeichnet, daß

- das Tauchbad einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 14 hat,

- das Verfahren bei Gleichstrom mit einer Stromdichte in dem Bereich von 2 bis 30 mA/cm² durchgeführt wird und

- das Materialstück zu Beginn der anodischen Oxidation unter bereits angelegter Spannung in das Tauchbad gesetzt wird.

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C25D 11/34, C23C 22/60 — A3

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/37717**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 2000 (29.06.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10036

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Dezember 1999 (17.12.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 58 795.3 18. Dezember 1998 (18.12.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: EWALD DÖRKEN AG [DE/DE]; Wetterstrasse 58, D–58313 Herdecke (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: KRUSE, Thomas [DE/DE]; Spissenagelstrasse 94, D–44229 Dortmund (DE). MEISTERJAHN, Peter [DE/DE]; Saatweg 70, D–58644 Iserlohn (DE).

(74) Anwalt: WENZEL & KALKOFF; Flaßkuhle 6, D–58452 Witten (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 19. Oktober 2000 (19.10.00)

(54) Title: METHOD FOR DARKENING A SUPERFICIAL LAYER WHICH CONTAINS ZINC AND WHICH IS OF A MATERIAL PIECE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ABDUNKELN EINER OBERFLÄCHENSCHICHT EINES MATERIALSTÜCKES, DIE ZINK ENTHÄLT

(57) Abstract

The invention relates to a method for darkening a superficial layer which contains zinc and which is of a piece of material in which the material piece is oxidized in a dipping bath containing an aqueous solution comprised of a hydroxide and of a nitrate. In addition, the anodic oxidation is carried out in an aqueous solution with a pH value ranging from 9 to 14 and with an NH_4NO_3– or $NaNO_3$– concentration ranging from 40 to 50 g/l, at a dipping bath temperature (T) ranging from 15 to 45 °C and with a current density (i) ranging from 0.01 to 0.1 A/cm^2. The invention also relates to material pieces produced using said method, to electrolytes suited for carrying out the method, and to pretreatment methods for treating the material piece before oxidation.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in einem Tauchbad oxidiert wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids und eines Nitrates enthält und bei dem die anodische Oxidation in einer wässrigen Lösung mit einem pH–Wert im Bereich von 9 bis 14 und einer NH_4NO_3– oder $NaNO_3$–Konzentration im Bereich von 40 bis 50 g/l, bei einer Tauchbadtemperatur (T) im Bereich von 15 bis 45 °C und bei einer Stromdichte (i) im Bereich von 0,01 bis 0,1 A/cm^2 durchgeführt wird sowie auf danach hergestellte Materialstücke, zur Durchführung des Verfahrens geeignete Elektrolyte und Vorbehandlungsverfahren für das Materialstück vor einer Oxidation.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr nal Application No
PCT/EP 99/10036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C25D11/34 C23C22/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C25D C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FRY H. E.A.: "The anodic oxidation of zinc and a method of altering the characteristics of the anodic film" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 106, no. 7, July 1959 (1959-07), pages 606-611, XP002141429	1,2,4,6, 7,11, 15-17, 23,26,30
A	abstract p. 606, Experimental, 1-3 p. 607, Results, Preliminary work, 1-3 p. 607, Results, Systematic study of anodic oxidation of Zn and ..., -constant current : 1;fig 2-3;p.608, 3 -constant voltage : 1-2;fig 5-6;table 1 -after-treatment : 1 --- -/--	5,8,12, 18,20,29

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 June 2000	14/07/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Ceulemans, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 99/10036

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 339 578 A (KAWASAKI STEEL CO) 2 November 1989 (1989-11-02)	16,23,24
A	abstract page 2, line 4 page 2, line 44 - line 47 page 3, line 13 - line 53 claims 1-3	1,22,27, 30
X	FR 2 758 339 A (CIRDEP) 17 July 1998 (1998-07-17)	25
A	abstract page 1, line 1 - line 3 page 2, line 5 - line 19 claims 1,2	27
A	CHENG J R ET AL: "PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF A COLORED ANODIC COATING ON HOTDIP GALVANIZED SREEL" PLATING AND SURFACE FINISHING,US,AMERICAN ELECTROPLATERS SOCIETY,INC. EAST ORANGE, vol. 81, no. 12, 1 December 1994 (1994-12-01), pages 59-64, XP000491406 ISSN: 0360-3164 the whole document	1,2,4, 11,15, 17, 22-24, 26,29,30
A	US 1 953 997 A (CUSHMAN TRUESDALE E., E.A.) 10 April 1934 (1934-04-10) the whole document	1,2,4, 11,12, 16,17, 23,24,30
A	US 3 647 650 A (YAMAGISHI HIDEHISA ET AL) 7 March 1972 (1972-03-07) the whole document	1,2,4,5, 11-13, 15,16, 26,29,30
A	US 3 642 586 A (SHEPARD GEORGE A ET AL) 15 February 1972 (1972-02-15) the whole document	1-4,11, 12, 15-17, 23,24, 26,29,30

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter nal Application No
PCT/EP 99/10036

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0339578 A	02-11-1989	JP 2030795 A	01-02-1990
		CA 1336767 A	22-08-1995
		US 4935111 A	19-06-1990
FR 2758339 A	17-07-1998	NONE	
US 1953997 A	10-04-1934	GB 414580 A	
US 3647650 A	07-03-1972	NONE	
US 3642586 A	15-02-1972	DE 2123586 A	02-12-1971
		FR 2088526 A	07-01-1972

HIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/10036

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C25D11/34 C23C22/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C25D C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FRY H. E.A.: "The anodic oxidation of zinc and a method of altering the characteristics of the anodic film" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 106, Nr. 7, Juli 1959 (1959-07), Seiten 606-611, XP002141429	1,2,4,6, 7,11, 15-17, 23,26,30
A	Zusammenfassung p. 606, Experimental, 1-3 p. 607, Results, Preliminary work, 1-3 p. 607, Results, Systematic study of anodic oxidation of Zn and ..., -constant current : 1;fig 2-3;p.608, 3 -constant voltage : 1-2;fig 5-6;table 1 -after-treatment : 1 --- -/--	5,8,12, 18,20,29

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. Juni 2000	14/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Ceulemans, J

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr nales Aktenzeichen
PCT/EP 99/10036

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategone°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	EP 0 339 578 A (KAWASAKI STEEL CO) 2. November 1989 (1989-11-02) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 4 Seite 2, Zeile 44 - Zeile 47 Seite 3, Zeile 13 - Zeile 53 Ansprüche 1-3	16,23,24 1,22,27, 30
X A	FR 2 758 339 A (CIRDEP) 17. Juli 1998 (1998-07-17) Zusammenfassung Seite 1, Zeile 1 - Zeile 3 Seite 2, Zeile 5 - Zeile 19 Ansprüche 1,2	25 27
A	CHENG J R ET AL: "PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF A COLORED ANODIC COATING ON HOTDIP GALVANIZED SREEL" PLATING AND SURFACE FINISHING,US,AMERICAN ELECTROPLATERS SOCIETY,INC. EAST ORANGE, Bd. 81, Nr. 12, 1. Dezember 1994 (1994-12-01), Seiten 59-64, XP000491406 ISSN: 0360-3164 das ganze Dokument	1,2,4, 11,15, 17, 22-24, 26,29,30
A	US 1 953 997 A (CUSHMAN TRUESDALE E., E.A.) 10. April 1934 (1934-04-10) das ganze Dokument	1,2,4, 11,12, 16,17, 23,24,30
A	US 3 647 650 A (YAMAGISHI HIDEHISA ET AL) 7. März 1972 (1972-03-07) das ganze Dokument	1,2,4,5, 11-13, 15,16, 26,29,30
A	US 3 642 586 A (SHEPARD GEORGE A ET AL) 15. Februar 1972 (1972-02-15) das ganze Dokument	1-4,11, 12, 15-17, 23,24, 26,29,30

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 99/10036

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0339578 A	02-11-1989	JP 2030795 A	01-02-1990
		CA 1336767 A	22-08-1995
		US 4935111 A	19-06-1990
FR 2758339 A	17-07-1998	KEINE	
US 1953997 A	10-04-1934	GB 414580 A	
US 3647650 A	07-03-1972	KEINE	
US 3642586 A	15-02-1972	DE 2123586 A	02-12-1971
		FR 2088526 A	07-01-1972

THIS PAGE BLANK (USPTO)